PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 05-281782 (43)Date of publication of application: 29.10.1993

(51)Int.Cl. G03G 9/087 G03G 9/08 G03G 21/00

(21)Application number: 04-108433 (71)Applicant: KONICA CORP

(22)Date of filing: 02.04.1992 (72)Inventor: KABASHIMA HIROTAKA

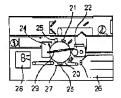
TAKAGIWA HIROYUKI AKIMOTO KUNIO NAGASE TATSUYA NAKAMURA SHINICHI SUZUKI YURIKO

(54) NEGATIVELY CHARGED TONER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the negatively charged toner which can be fixed at a low temp., can be improved in filming resistance, can impart adequate negative chargeability to a silica untreated toner, can improve the flow property of the silica untreated toner and can decrease the toner spent to a carrier and the image forming method by which an image having good image quality is obtd. when a toner recycling system is adopted.

CONSTITUTION: This negatively charged toner is formed by fixing resin particulates having the softening point higher than the softening point of a binder resin and \$160° C and conts, fluorinated alky (meth)acrylate at a ratio higher than 30wt,% by mechanical impact force to base material particles consisting of a resin chemically bonded with crystalline polyester and amorphous vinyl polymer as a binder. The negatively charged toner is used in the image forming method which adopts the recycling system having a recycling mechanism 29 to recycle the toner.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection] [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (IP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-281782

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

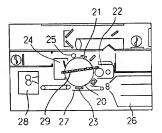
-	9/087 9/08	鮻別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
	1/00	1 1 3		G 0 3 G	9/ 08 3 3 1 3 2 5
				審查請求 未請求	さ 請求項の数 2(全 12 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号		特順平4-108433		(71)出願人	000001270 コニカ株式会社
(22)出顧日		平成 4年(1992) 4	月2日	(20) 20 20 20	東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
				(72)発明者	椛島 浩貴 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内
				(72)発明者	高際 裕幸 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内
				(72)発明者	版本 国夫 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内
				(74)代理人	弁理士 大井 正彦
					最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負帯電性トナーおよび画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 低温で定着が可能であって、耐フィルミング 性を改善でき、シリカ末処理トナーに適正な食帯電性を 付与でき、シリカ末処理トナーの流動性を向上でき、キ ャリアへのトナースペントを低減できる負荷電性トナー を提供すること、および、トナーのリサイクルシステム を採用した場合に、画質の良好な画像が得られる画像形 成方法を提供することにある。

【構成】 供帯電性トナーは、結晶性ポリエステルと無 定形ピニル重合体とが化学的に結合された樹脂をバイン ダーとする母体粒子に、当該ベインダー樹脂の軟化点よ りも高く、かつ160℃以下の軟化点を有し、フッ素化 アルキル (メタ) アクリレートを30重量%より多く合 有する樹脂を粒子を機械が衝撃力により固着させたこと を特徴とする。また、トナー再利用するリサイクルシス テムを採用した画像形成力法において、前記負帯電性ト ナーを用いることを特徴とおって、



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性ポリエステルと無定形ビニル重合 体とが化学的に結合された樹脂をバインダーとする母体 粒子に、当該バインダー樹脂の軟化点よりも高く、かつ 160℃以下の軟化点を有し、フッ素化アルキル(メ タ) アクリレートを30重量%より多く含有する樹脂微 粒子を機械的衝撃力により固着させたことを特徴とする 負帯電性トナー。

【請求項2】 トナー再利用するリサイクルシステムを 採用した画像形成方法において、請求項1の負帯電性ト 10 ナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、負帯電性トナーおよび 画像形成方法に関する。

[00002]

【従来の技術】画像情報から可視画像を形成する方法と して、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等のように 辞雪港像を経由する方法が広く利用されている。例えば 電子写真法においては、光導電性材料よりなる感光層を 20 有する潜像担持体に一様な静電荷が付与された後、像露 光により潜像担持体の表面に原稿に対応した静電潜像が 形成され、この静電潜像が現像剤により現像されてトナ 一像が形成される。このトナー像は紙等の記録材に転写 された後、加熱あるいは加圧等により定着されて複写画 像が形成される。一方、転写工程後の潜像担持体は、除 電され、次いで潜像担持体上の残留トナーがクリーニン グされ、次の複写画像の形成に供される。

【0003】最近においては、高速複写機あるいは複写 層低温で定着が可能なトナーの開発が強く望まれてい る。すなわち、高速複写機においては、多数枚の連続複 写を行うと熱ローラの熱が転写紙に奪われて熱補給が間 に合わず、その結果熱ローラの温度が低下して定着不良 が生じやすい。そのため、熱容量の大きな熱ローラを用 い、最大消費電力の大きなヒーターで加熱する必要があ るが、そうするとウォームアップタイムが長くなる、定 着器が大型化する、消費電力が大きくなる、といった欠 点が出てくる。さらに、定着器を通り加熱加圧された転 写紙は紙中の水分の蒸発や圧力等によりカールを生ずる 40 ため、転写紙の搬送信頼性を向上させるためにも低温で 定着が可能なトナーの開発が強く望まれている。

【0004】一方、熱ローラ定着方式を採用する場合に は、定着時において熱ローラの表面にトナーが溶融状態 で接触することとなるが、溶融トナーの粘弾性が過小も しくは過大のときには溶融トナーの一部が熱ローラの表 而に転移付着し、これが次に送られてくる転写紙に再転 移して画像を汚すといういわゆるオフセット現象が発生 する。このオフセット現象には、トナーの加熱が不足の ときに生ずるアンダーオフセットと、トナーの加熱が過 50 合や、構造的に激しいストレスを与える現像器を有する

剰のときに生ずるホットオフセットとがあり、トナーと しては、定着が可能な最低定着温度とホットオフセット 現象が発生しない最高温度範囲の定着適応温度域が広い ことが好ましい。また、トナーにおいては、使用もしく は貯蔵環境条件下において凝集せずに粉体として安定に 存在しうること、すなわち耐ブロッキング性が優れてい スニレが必要とされる...

【0005】また、良好な画質の画像を形成するために は、トナーが高い流動性を有することおよび適当な帯電 性を有することが必要である。トナーの流動性および帯 電性を向上させる技術としては、トナー成分に、シリカ 微粒子等の無機微粒子を添加することが知られている。 しかしながら、かかるシリカ微粒子等の無機微粒子を添 加したトナーは、現像器内で撹拌混合される際に、機械 的なストレスを受けてシリカ微粒子がトナー粒子中に埋 没するため、トナーの流動性や帯電性が低下するという 欠点を有していた。また、近年、トナーのランニングコ ストの低減の意味から、クリーニングでトナーを回収し 再利用するいわゆるトナーのリサイクルシステムを採用 した画像形成方法が普及しているが、このシステムに適 用するためには、トナー表面のシリカ微粒子が埋没して も十分な流動性、帯電性を維持させることが必要であ る。

【0006】従来、下記のトナーが知られている。

- 特開昭63-27855号公報および同63-27 856号公報には、結晶性ポリエステルと無定形ビニル 重合体とのプロックまたはグラフト共重合体をバインダ 一樹脂とするトナーが記載されている。
- ② 特開平2-198455号公報には、前記○の共重 機の小型化および低消費電力化の要請から、従来より 30 合体をバインダー樹脂とする母体粒子に正帯電性樹脂微 粒子を機械的衝撃力により固着させたトナーと正帯電性 キャリアとからなる負帯雷現像剤が記載されている。
 - 3 特開平3-170946号公報には、トナー微粒子 の表面にフッ妻系樹脂粉を固着するトナーの製造方法が 記載されている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記³の技術 では、結晶性ポリエステルが潜像担持体や現像剤搬送担 体へフィルミングするために、クリーニング不良や現像 割締送不良による画像濃度ムラ等の画像不良が発生する という欠点があった。さらに、低温で溶融する物質を多 量に含有するためトナーがキャリアに付着してトナース ペントが発生しやすいという欠点も有していた。前記² の技術では、正帯電性樹脂微粒子を表面に固着し、さら にシリカ微粒子を添加して負帯電現像剤としているた め、シリカが添加されていない状態(シリカ未処理)で は負帯重性が非常に小さい。従って、特に、トナーリサ イクルシステムを採用した画像形成装置のように機械的 なストレスを頻繁に受けたトナーが再び現像器に戻る場 装置では、シリカがトナー中へ埋没して負帯電性が大き く低下するという欠点がある。

【0008】さらに、シリカが埋没した場合には、キャ リアへのトナースペントが進行しやすく、また流動性も 低下するため、帯電立ち上がり特性が悪化したり、現像 性が低下する等、カブリがなく画像濃度の高い良好な画 像は得られない。前記3の技術では、四フッ化エチレン (PTFE) やフッ化黒鉛の負帯電性は非常に強いた

め、それらを固着したトナーの負帯電量を適正な値にコ ントロールすることは困難である。また、四フッ化エチ 10 レンやフッ化黒鉛の融点は高すぎるため低温定着性や離 型性を悪化させるという欠点がある。

【0009】本発明の目的は、低温で定着が可能であっ て、耐フィルミング性を改善でき、シリカ未処理トナー に適正な負帯電性を付与でき、シリカ未処理トナーの流 動性を向上でき、キャリアへのトナースペントを低減で きる負帯電性トナーを提供することにある。また、本発 明の他の目的は、トナーのリサイクルシステムを採用し た場合に、画質の良好な画像が得られる画像形成方法を 提供することにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するた め、 本祭明の負帯雷性トナーは、 結晶性ポリエステルと 無定形ビニル重合体とが化学的に結合された樹脂をバイ ンダーとする母体粒子に、 該バインダー樹脂の軟化点よ りも高く、かつ160℃以下の軟化点を有し、フッ素化 アルキル (メタ) アクリレートを30重量%より多く含 有する樹脂微粒子を機械的衝撃力により固着させたこと を特徴とする。本発明の画像形成方法は、トナー再利用 て、前記負帯電性トナーを用いることを特徴とする。

[0011]

【作用】本発明の負帯電性トナーは、母体粒子に特定の 樹脂微粒子を固着することによりシリカ微粒子を添加し なくても適正な負帯電性を有するため、トナー中にシリ 力が埋没しても負帯電性が低下しない。そのため、クリ ーニングされたトナーを現像器へ戻すトナーリサイクル システムを採用した画像形成装置において特に好ましく 使用できる。また、表面に固着される特定の樹脂微粒子 の表面エネルギーは母体粒子に比べて小さいため、キャ 40 ルオロアルコール、 リアへのトナースペントが著しく減少し、さらにトナー の流動性も向上する。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

「負帯電性トナー」 本発明においては、 母体粒子のバイ ンダー樹脂として、結晶性ポリエステルと無定形ピニル 重合体とが化学的に結合された樹脂を用いる。具体的に は、特開昭63-27855号公報および特開昭63-27856号公報に記載されているような、結晶性ポリ エステルと、これと結合する官能基を有する無定形ビニ ル共重合体とのブロック共重合体またはグラフト共重合 50 ロラウリルー2-アセチルプロパノール等)、N-フル

体を好ましく用いることができる。

【0013】本発明においては、トナーを構成する樹脂 微粒子として、母体粒子のバインダー樹脂の軟化点より も高く、かつ160℃以下の軟化点を有し、フッ素化ア ルキル (メタ) アクリレートを30重量%より多く含有 する樹脂微粒子を用いる。すなわち、樹脂微粒子の軟化 点は下記の関係式を満たすことが必要である。

母体粒子のバインダー樹脂の軟化点く樹脂微粒子の軟化 点≤160℃

樹脂織粒子の軟化点が前記関係式を満たすことにより、 耐フィルミング性の向上と低温定着性や離型性が良好と たる。樹脂微粒子の軟化点が母体粒子のバインダー樹脂 の軟化点よりも低い場合には、樹脂微粒子が変形しすぎ て十分な耐フィルミング性が得られない。一方、樹脂微 粒子の軟化点が160℃を超える場合には、低温定着性 や離型性が悪化する。また、樹脂微粒子のガラス転移点 は55℃以上であることが好ましい。ガラス転移点が5 5°C以上であれば、耐ブロッキング性が向上する。

【0014】前記フッ素化アルキル(メタ)アクリレー 20 トの繰り返し単位は、下記化1で表される。

[0015]

前記化1において、R¹ は水素原子またはメチル基、R は水素原子の少なくとも1つがフッ素原子で置換され するリサイクルシステムを採用した画像形成方法におい 30 たアルキル基を含むアルコール化合物の水酸基の水素原 子が離脱した残基を表す。

【0016】前記化1において、R²で表される残基を 形成し得るアルコール化合物の例としては、炭素数1~ 18のパーフルオロアルコール、次式で表される1.1 ジヒドロパーフルオロアルコールまたはトリヒドロパ ーフルオロアルコール、

CF: X (CF:) , CH: OH

(ただし、nは0~16の整数、Xは水素原子またはフ ッ素原子を表す。) 次式で表されるテトラヒドロパーフ CF₁ (CF₂), (CH₂ CH₂) (CF₂), OH

(ただし、nは0~15の整数、mは0または1を表 す。) その他のフルオロアルコール (例えば、2、2、 3. 3. 4. 4ーテトラフルオロプロパノール、1. ωートリヒドロパーフルオロヘキサノール、1、 ω-トリヒドロパーフルオロオクタノール、1、 1、1、3、3、3ーヘキサフルオロー2ープロバノー ル等)、アセチルアルコール(例えば、3-パーフルオ ロノニルー2-アセチルプロパノール、3-パーフルオ

オロアルキルスルホニル-N-アルキルアミノアルコー *アミノエタノール等) 等を挙げることができる。 ル (例えば NーパーフルオロヘキシルスルホニルーN ーメチルアミノエエタノール、Nーパーフルオロオクチ ルスルホニル-N-メチルアミノエタノール、N-パー フルオロデシルスルホニルーN-メチルアミノエタノー ル、N-パーフルオロラウリルスルホニル-N-エチル*

【0017】前記化1で表される繰り返し単位の好まし い例としては以下に示すものが挙げられる。これらは単 独でも、両者を組み合わせても使用することができる。 [0018]

[4:2]

【0020】前記化2および化3において、R¹ は水素 原子またはメチル基を表し、nおよびpは1~8の整数 を表し、mおよびqは1~19の整数を表す。本発明に 20 用いるフッ素化アルキル (メタ) アクリレート繰り返し 単位としては、特に以下に挙げるものが好ましい。 [0021]

IR41

前記化4、化5、化6において、R1は水素原子または メチル基を表す。

【0024】フッ素化アルキル(メタ)アクリレート系 共重合体は、前記繰り返し単位を単独で含む共重合体で あってもよい。かかる他の繰り返し単位としては、脂肪 族オレフィン (例えば、エチレン、プロピレン、プテン - 1等) から誘導される繰り返し単位、ハロゲン化脂肪 族オレフィン (例えば、塩化ビニル、臭化ビニル、1、 2-ジクロロエチレン、塩化アリル等) から誘導される 繰り返1.単位、共役ジエン系脂肪族ジオレフィン (例え ば、1、3-ブタジエン、2、3-ジメチル-1、3-ブタジエン等) から誘導される繰り返し単位、芳香族ビ ニル系化合物 (例えば、スチレン、メチルスチレン等) から誘導される繰り返し単位、含窒素ビニル系化合物 50 る。

(例えば、2-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチ ルピリジン等) から誘導される繰り返し単位を挙げるこ とができる。これらは、単独で使用することもできる し、また2種以上を組み合わせて使用することもでき あってもよいし、さらに他の繰り返し単位を含むもので 40 る。前記の繰り返し単位としては、特にスチレン、メチ ルスチレン、 (メタ) アクリル酸メチルが好ましい。 【0025】本発明においては、樹脂微粒子におけるフ ッ素化アルキル (メタ) アクリレートの含有割合は30 重量%より多いことが必要である。フッ素化アルキル (メタ) アクリレートが30重量%より多く含有される ことにより、シリカ処理トナーに適正な負帯電性と十分 な流動性を付与することができ、シリカ微粒子がトナー 中に埋没しても負帯電性や流動性が低下することがな い。また、キャリアへのトナースペントが著しく減少す

【0026】樹脂微粒子の1次粒子の平均粒径は、母体 粒子との固着性を高めるために、0.02~0.6μm が好ましい。ただし、1次粒子の平均粒径は、走査型電 子顕微鏡 (SEM) で数万倍の倍率で観察して測定した ものである。樹脂微粒子による母体粒子の被覆率は、樹* *脂微粒子による効果を十分に発揮させるために、10~ 90%が好ましい。ここで、被覆率は、下記数1で定義 されるものである。 [0027]

a.: 母体粒子の比重

ρ。:樹脂微粒子の比重

D: : 母体粒子の粒径

D。: 樹脂微粒子の粒径

C :樹脂微粒子の濃度(%)

【0028】母体粒子中には、バインダー樹脂のほか に、必要に応じて、着色剤、ワックス、磁性体等のその 他のトナー成分が含有される。着色剤としては、例えば カーボンブラック、クロムイエロー、デュポンオイルレ 20 盤5の中心部が負圧状態となる。 ッド、キノリンイエロー、フタロシアニンブルー、マラ カイトグリーンオクサレート等を用いることができる。 ワックスとしては、低分子量のポリエチレンやポリプロ ピレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワック ス、エステル系ワックス、アミド系ワックス等を用いる ことができる。磁性体としては、フェライト、マグネタ イトを始めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を 示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物 等を用いることができる。この磁性体は磁性トナーを得 る場合に用いられる。

【0029】本発明においては、前記母体粒子に、前記 樹脂微粒子を機械的衝撃力により固着して、負帯電性ト ナーを構成するが、母体粒子の表面に樹脂微粒子が固着 された状態とは、母体粒子の表面から突出している樹脂 微粒子部分の高さが当該樹脂微粒子の直径の15~95 %である状態をいう。なお、このような状態は、透過型 電子顕微鏡または通常の電子顕微鏡によりトナー粒子の 表面を観察することにより容易に確認することができ る。このような状態を得るためには、母体粒子と樹脂微 粒子とが共に存在する系において、母体粒子が粉砕され 40 0分が好ましい。 ない大きさの衝撃力、例えば粉砕時に通常必要とされる カの1/5~1/10の大きさの機械的衝撃力を作用さ せればよい。具体的には、母体粒子にバインダーとして 含有される樹脂の特性によっても異なるが、母体粒子1 個当り、1.59×10³~9.56×10⁵ erg、 好ましくは1. 20×10°~1. 60×10 erg の機械的衝撃力を作用させればよい。

【0030】このような機械的衝撃力を付与するための 装置としては、スーパーミル、ボールミル、オングミ

ことができる。図1はハイブリダイザーの一例を示し、 1は粉体投入弁、2は粉体投入シュート、3は循環回 路、4はケーシング、5は回転盤、6はブレード、7は ステーター、8は冷却または加熱用のジャケット、9は 粉体排出シュート、10は粉体排出弁である。なお、矢 印は粉体の軌跡を表す。ブレード6を有する回転盤5を 高速回転させると、このブレード6により内部空気に遠 心力が作用して回転盤5の外側が加圧状態となり、回転

【0031】しかして、循環回路3によって、回転盤5

の外側と中心部とが連結されているので、回転盤5の外

側の加圧空気が循環回路3を介して回転盤5の中心部へ と移り、空気の循環流が形成される。このような空気の 循環流が形成された状態において、循環回路3の途中に 設けられた粉体投入シュート2より、母体粒子と樹脂微 粒子の混合物を投入すると、当該混合物はこの循環流と 共に循環回路3を介して循環するようになり、この循環 過程において、混合物はブレード6と衝突して機械的衝 30 撃力を受け、これにより樹脂微粒子が母体粒子の表面に 固着される。かかる循環過程を一定時間行った後、粉体 排出弁10を開いて遠心力により処理物を排出すると、 樹脂微粒子が母体粒子の表面に強固に固着された処理粒 子が得られる。かかる循環過程において、装置内部の温 度を制御するために、ステーター7側に設けられたジャ ケット8により循環回路3および粉体排出シュート9を 冷却または加熱してもよい。このハイブリダイザーにお いて、回転盤5の周速は50~90m/secが好まし く、品温は20~60℃が好ましく、処理時間は1~1

【0032】本発明においては、以上のようにして得ら れた処理粒子により負帯電性トナーを構成してもよい し、以上の処理粒子に、無機微粒子、滑剤等の外部添加 剤をさらに添加混合して負帯電性トナーを構成してもよ い。無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、チ タニア、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チ タン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜 鉛、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウ ム、炭化ケイ素、変化ケイ素等を挙げることができる。 ル、ヘンシェルミキサー、ハイブリダイザー等を用いる 50 これらのうち特にシリカ徽粒子が好ましく、さらに、疎 (6)

10

水化処理されたものが好ましい。無機徹粒子の使用量 は、トナー全体の0.01~5重量%が好ましく、特に 0.05~2重量%が好ましい。

【0033】 清潔としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸リチウム、テアリン酸、硬化ヒマシ油等を用いることができる。清 剤の使用量は、トナー全体の0.01~2重量%が好ましい。これらの外部添加剤は、樹脂微粒子と其に添加混合してもよいし、樹脂微粒子を固着させた後に添加混合してもよいし、樹脂微粒子を固着させた後に添加混合してもよいし、樹脂微粒子を固着させた後に添加混合してもよいし、

【0034】本発明の負帯電性トナーは、キャリアと混合して2成分現像剤として使用してもよいし、キャリアと混合せずに1成分現像剤として使用してもよい。2成分現像剤を構成するキャリアとして使用してもよい。2成分現像剤を構成するキャリアとしては、従来公知のキャリアを使用することができるが、本発明のトナーは負帯電風、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物の粒子に、スチレン系樹脂、アクリン系樹脂、スチレンーアクリル系共直合体樹脂、アクリン系形態をを披展してなるキャリアの単切粒径は20~200μmが好ましく、特に30~150μmが好ましい。

【0036】【画像形成方法】次に、本亳明の画像形成 方法について説明する。図21本卒明の画像形成方法の 実施に用いることができる両像形成装置をデオ。正帯電 40 有機光薄電性感光層を備えた譜像担特体20の周囲に、 帯電極21、現像機構22、転写分離極23、クリーニ 火グ機構24、軟電ランプ25が配置されてり。二紙 機構26からの記録材は、搬送機構27により搬送さ れ、転写分離極23によりトナー像の転写を受けた後、 定着機構28により定着されて画像が形成される。転写 後に潜療担持体20上に残値したトナーはシリーニング 機構24により揺き取り除去される。回収したトナー は、リサイクル機構29により再度現像機構22に戻さ れ、甲分イクル機構29により再度現像機構22に戻さ れ、サイクル機構29により再度現像機構22にある。50 よりま

【0037】 (現像工程) 樹脂微粒子を必須成分として 固着しているトナーを用いて構成した1成分現像預また は2成分現像形を現像預能工作により現像関核に搬送 し、この現像預により潜像担持体上の静電潜像を現像し で、未定着トナー画像を形成する。現像方法としては、 がに限定されず、従来公知の方法を適用することができ る。具体的には以下の方法を挙げることができる。

(1)接触磁気ブラシ現像法

この方法では、図3に示すように、現像刺樂送担係31 10 上に、現像領域の間除より程立ちの高い現像剤の磁気プラシを形成し、この磁気ブラシを現像領域に構造して潜像担持体20上の静電潜像を指線しながら磁気ブラシーのトナーを静電潜像に付着させて現像を行う。なお、32は主旋律ローラ、33は補助撹拌ローラ、34はトナー機送スクリュー、35は穂立ち規制板、36はドクターブレードである。

(2) ジャンピング磁気ブラシ現像法

この方法では、現像飛搬送担体上に、現像領域の間除より地立ちの低い現像用の磁気ブラシを形成し、この磁気 ブラシを現像薬は膨送するとともに、現像領域に扱動 電界を作用させることにより磁気ブラシ中のトナーを飛 翔させて静電徹像に付着させて現像を行う。

(3) カスケード現像法

[0038] (転写工題) 現像により得られた潜像担待 作上の未定着トナー画像を記録材に転写する。この転写 工程においては、静電転写方式あるいはバイアス転写方 式のいずれも適用できるが、特に静電転写方式が好まし い。具体的には、例えば直流コロナ放電を生じさせる転 写器を、記録材を介して潜像担持体に対向するよう配置 し、記録材にその裏面側から直流コロナ放電を作用させ ることにより潜像担持体の表面に担持されていた未定着 トナー画像を記録材の表面に担持されていた未定着

【0039】(クリーニング工程) 転写工程を経た後に 静像 生持体上に残留したトナーをクリーニングする。ク リーニング手段は、特に限定されないが、滞後担持体の 表面に接触起版したクリーニングブレードを有するクリ ーニング装置が好ましい。このクリーニング装腰によれ は、潜機 生持 でみ変而が シーニングブレードにより摺 擦されることにより、残留トナーが 掻き取り除去され

【0040】(リサイクル工程)クリーニングにより回収したトナーを、適宜のリサイクルシステムにより再び収像機構に戻してこれを再使用する。図4はリサイクルシステムの一例を示す説明図である。20は滞像担持体、22は現像機構、24はクリーニング機構、41はトナー受入れ分配機構、43はスクリューコンベア、44は第1スクリュー、45は第2スクリューである。この例の装置は、第1スクリュー4とド2スクリュー4とによりスクリューコンベア、43とによりスクリューコンベア、43とによりスクリューコンベア、45とによりスクリューコンベア、45とによりスクリューコンベア、43とりのトナーをトナー受入

れ分配機構42に供給するようにしたものである。

【0041】すなわち、第1スクリュー44および第2 スクリュー45は、それぞれ内部に回転軸とこの回転軸 に沿ってスパイラル状に設けた羽根を有し、第1スクリ ュー44においては、スクリューコンベア43により送 られたトナーが回転軸の回転に伴って羽根により順次押 し上げられて第2スクリュー45に送られ、この第2ス クリュー45においては、第1スクリュー44と同様の 原理で水平方向にトナーが順次送られてトナー受入れ分 配機構42に供給され、回収されたトナーが再び潜像担 10 持体20上の静電潜像の現像に供される。

【0042】 (定着工程) 転写工程によって、未定着ト ナー画像が転写された記録材を、加熱定着機構により定 着処理し、記録材上に定着トナー画像を形成する。

[0043]

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに説明 するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[結晶性ポリエステル1] セバシン酸1500gと、へ キサメチレングリコール964gとを、温度計、ステン レススチール製撹拌器、ガラス製窒素ガス導入管および 20 は7,590である。また、Mwは165,000、比 流下式コンデンサーを備えた容量5リットルの丸底フラ スコに入れ、このフラスコをマントルヒーターにセット し、ガラス製窒素導入管より窒素ガスを導入して反応器 内を不活性雰囲気に保った状態で昇温させた。次いで、 p-トルエンスルホン酸13.2gを加えて温度150 ℃で反応させた。エステル化反応によって流出した水の 量が250mlに達した時に反応を停止させ、反応系を 室温に冷却して、分子末端に水酸基を有するポリヘキサ メチレンセバケートよりなる結晶性ポリエステル1を得 た。この結晶性ポリエステル1の融点Tmは64℃、重 30 でキシレンをアスピレータおよび真空ポンプにより留去 量平均分子量Mwは14,000であった。なお、融点 Tmおよび重量平均分子量Mwの測定法は、特開昭63 -27855号および同63-27856号公報に記載 された方法と同様である。

【0044】〔結晶性ポリエステル2〕結晶性ポリエス テル1と同様の製造方法により、Tm=77℃、Mw= 8、370のポリデカメチレンアジペートよりなる結晶 性ポリエステル2を得た。

【0045】 [無定形ビニル重合体1] 容量1リットル のセパラブルフラスコにトルエン100重量部を入れ、 その中に、高分子量成分用単量体として、スチレン75 重量部と、n-ブチルアクリレート25重量部と、過酸 化ベンゾイル 0.2 重量部とを加えて、フラスコ内の気 相を窒素ガスによって置換した後、温度80℃に昇温し て当該温度に15時間保って第1段重合を行った。な *

[母体粒子1]

バインダー樹脂1 カーボンブラック (モーガルし、キャボット社製) パラフィンワックス

10重量部

(サゾールワックスH1、サゾールマーケッティング社製)

[0050]

*お、前記高分子量成分用単量体の単独重合体におけるM wは461、000、ガラス転移点Tgは61℃であ る。次いで、フラスコ内を温度40℃に冷却して、その 中に、低分子量成分用単量体として、スチレン85重量 部と、n-ブチルメタクリレート10重量部と、アクリ ル酸5 重量部と、過酸化ベンゾイル4 重量部とを加え て、温度40℃において2時間撹拌を続けた後、温度を 80℃に再昇温してその温度に8時間保って第2段重合 を行った。なお、前記低分子量成分用単量体の単独重合 体におけるMwは8、200、Tgは64℃である。 【0046】次に、フラスコ内に、多価金属化合物であ る酸化亜鉛0.5gを添加し、還流温度に保持して撹拌 しながら2時間にわたり反応を行った。さらに、トルエ

12

ンをアスピレーターおよび真空ポンプにより留去して、 ビニル重合体のカルボキシル基に酸化亜鉛が反応してイ オン架橋結合が形成されてなる無定形ビニル重合体1を 得た。この無定形ビニル重合体1は、GPCによる分子 量分布においてピークが2つ存在し、高分子量側のピー ク分子量は363,000、低分子量側のピーク分子量 Mw/Mnの値は25.9、Tgは62℃、軟化点は1 30°Cである。

【0047】 [バインダー樹脂1]

前記結晶性ポリエステル1 20重量部 前記無定形ビニル重合体1 80重量部

pートルエンスルホン酸 0.05重量部 キシレン 100重量部

以上の材料を、容量3リットルのセパラブルフラスコ内 に入れ、温度150℃で1時間にわたり還流させ、次い して、結晶性ポリエステルと無定形ビニル重合体とが化 学的に結合されたバインダー樹脂1を得た。このバイン ダー樹脂1のTgは60℃、軟化点は110℃である。

【0048】 「バインダー樹脂2】 前記結晶性ポリエステル 1 15重量部

前記無定形ピニル重合体1 85重量部 pートルエンスルホン酸 0.05重量部 キシレン 100重量部

以上の材料を用いて、バインダー樹脂1と同様にして、 40 T g が 6 1 ℃ 軟化点が 1 1 5 ℃のバインダー樹脂 2 を

【0049】 [バインダー樹脂3] (比較例用) スチレン-アクリル共重合体樹脂 (グッドイヤー計製プ ライオライトAC)

100重量部

3 重量部

13

アルキレンビス脂肪酸アミド

(ヘキストワックスC、ヘキスト社製) 以上の材料を混合し、加熱ロールにより溶融混練し、冷 の平均粒径が80nmの樹脂微粒子5を得た。この樹脂

却した後、粗粉砕し、風力分級機により分級して、平均 粒径8.5μmの母体粒子1を得た。

【0051】 [母体粒子2] 母体粒子1の製造におい て、バインダー樹脂1をバインダー樹脂2に変更したほ かは同様にして母体粒子2を得た。

【0052】 [母体粒子3] 母体粒子1の製造におい て、バインダー樹脂1をバインダー樹脂3に変更したほ 10 かは同様にして母体粒子3を得た。

【0053】 [樹脂微粒子1] 下記化7で示すフッ素化 アルキルメタクリレートを重合させて、1次粒子の平均 粒径が100nmの樹脂微粒子1を得た。この樹脂微粒 子1のガラス転移点は74℃、軟化点は158℃であ

[0054] 【化7】

【0055】 「樹脂微粒子2」前記化7で示すフッ素化 アルキルメタクリレート70重量部と、メチルメタクリ レート30重量部とを重合させて、1次粒子の平均粒径 が70nmの樹脂微粒子2を得た。この樹脂微粒子2の ガラス転移点は87℃、軟化点は120℃である。

アルキルメタクリレート35重量部と、メチルメタクリ レート65重量部とを重合させて、1次粒子の平均粒径 が70nmの樹脂微粒子3を得た。この樹脂微粒子3の ガラス転移点は98℃、軟化点は148℃である。

[0057]

【0058】 「樹脂微粒子4] 前記化7で示すフッ素化 アルキルメタクリレート80重量部と、スチレン20重 量部とを重合させて、1次粒子の平均粒径が100nm の樹脂微粒子4を得た。この樹脂微粒子4のガラス転移 点は78℃、軟化点は158℃である。

【0059】〔樹脂微粒子5〕(比較例用) 前記化7で示すフッ素化アルキルメタクリレート30重 量部と、スチレン70重量部とを重合させて、1次粒子 50 母体粒子2

微粒子5のガラス転移点は83°C、軟化点は156°Cで ある。

3重量部

【0060】 「樹脂微粒子6] (比較例用) 下記式で示すテトラフルオロエチレンを重合させて1次 粒子の平均粒径が120nmの樹脂微粒子6を得た。 $CF_2 = CF_2$

【0061】 「樹脂微粒子7] (比較例用)

2-2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 を重合開始剤として用い、スチレン75重量部、メチル メタクリレート5重量部、nープチルアクリレート20 重量部を重合させて1次粒子の平均粒径が60nmの樹 脂微粒子7を得た。この樹脂微粒子7のガラス転移点は 68℃、軟化点は150℃である。

【0062】 [樹脂微粒子8] (比較例用)

前記化7で示すフッ素化アルキルメタクリレートを重合 させて1次粒子の平均粒径が100nmの樹脂微粒子8 20 を得た。この樹脂微粒子8のガラス転移点は74℃、軟 化点は163℃である。

【0063】 [実施例1] 97重量部 母体粒子1 3 重量部 樹脂徽粒子1

以上の材料を高速撹拌型混合機「LMA-5」(奈良機 械製作所製)により10分間撹拌混合して、樹脂微粒子 を母体粒子に静電的に付着させた。次いで、これらを 「奈良ハイブリダイゼーションシステムNHS-1」 (奈良機械製作所製) に移し、衝撃羽根の回転数を6,

【0056】 「樹脂微粒子3] 下記化8で示すフッ素化 30 000 rpm、周速を75m/secとして5分間にわ たり機械的衝撃力を加えて、母体粒子の表面に樹脂微粒 子を固着させてなる処理粒子 (シリカ未処理トナー)を 得た。なお、この時の品温は43℃であった。前記処理 粒子の100重量部に、シリカ微粒子「R-972」 (日本アエロジル社製)を1.1重量部、ステアリン酸 亜鉛を0.1重量部添加し、ヘンシェルミキサーにより 混合して本発明のトナーA(シリカ処理トナー)を得 た。このトナーAは、電子顕微鏡による表面観察および 誘過型電子顕微鏡による観察により、母体粒子の表面に 40 静電的に付着していた樹脂微粒子が、母体粒子の表面に

【0064】 [実施例2]

母体粒子 2 97重量部 樹脂微粒子1 3 重量部

以上の材料を用いて実施例1と同様にして処理粒子を得 た。この処理粒子に実施例1と同様にして「R-97 2 : およびステアリン酸亜鉛を添加混合して本発明のト ナーBを得た。

強固に固着された状態となっていることが認められた。

【0065】 [実施例3] 97重量部 15

3 重量部 樹脂微粒子2 以上の材料を用いて実施例1と同様にして処理粒子を得 た。この処理粒子に実施例1と同様にして「R-97 2 | およびステアリン酸亜鉛を添加混合して本発明のト ナーCを得た。

【0066】 [実施例4]

樹脂微粒子3

母体粒子2 95重量部

5 重量部 以上の材料を用いて実施例1と同様にして処理粒子を得 た。この処理粒子に実施例1と同様にして「R-97 2 | およびステアリン酸亜鉛を添加混合して本発明のト

ナーDを得た。 【0067】 [実施例5]

母体粒子2 97重量部 樹脂微粒子4 3 重量部

以上の材料を用いて実施例1と同様にして処理粒子を得 た。この処理粒子に実施例1と同様にして「R-97 2 」およびステアリン酸亜鉛を添加混合して本発明のト

【0068】 [比較例1]

ナーEを得た。

ナーaを得た。

母体粒子2 97重量部 樹脂微粒子5 3 重量部

以上の材料を用いて実施例1と同様にして処理粒子を得 た。この処理粒子に実施例1と同様にして「R-97 2 | およびステアリン酸亜鉛を添加混合して比較用のト

【0069】 [比較例2]

97重量部 母体粒子4 樹脂微粒子6 3 重量部

以上の材料を用いて実施例1と同様にして処理粒子を得 30 て、熱ローラの設定温度を変化させて定着トナー像を形 た。この処理粒子に実施例1と同様にして「R-97 2 | およびステアリン酸亜鉛を添加混合して比較用のト ナーbを得た。

【0070】 [比較例3]

母体粒子1 95重量部 樹脂微粒子7 5 重量部

以上の材料を用いて実施例1と同様にして処理粒子を得 た。この処理粒子に実施例1と同様にして「R-97 2 | およびステアリン酸亜鉛を添加混合して比較用のト

ナーcを得た。

[0071] [比較例4] 母体粒子2 97重量部

樹脂微粒子8 3 重量部

以上の材料を用いて実施例1と同様にして処理粒子を得 た。この処理粒子に実施例1と同様にして「R-97 2 日およびステアリン酸亜鉛を添加混合して比較用のト ナーdを得た。以上の実施例および比較例における母体 粒子と樹脂微粒子の組合せを後記表1にまとめて示す。 【0072】 [テスト1] 低温定着性の評価

本発明のトナーA~Eおよび比較用のトナーa~dのそ 50 川北式カサ密度測定器によりシリカ未処理トナーおよび

れぞれと、銅一亜鉛系フェライト芯材の表面にシリコー ン樹脂を被覆してなる平均粒径80 µmのキャリア (パ ウダーテック社製)とを、常温常湿下(20℃,60% RH)、YGG(ヤヨイ社製)で20分間混合して、ト ナー濃度が4重量%の2成分現像剤を調製した。これら の2成分現像剤を用いて、正帯電有機光導電性感光体、 2成分現像剤用の現像器、熱ローラ定着器を備え、熱ロ ーラの設定温度を可変調整できるように改造した電子写 真複写機「U-Bix1550MR」 (コニカ (株)

16

10 製) 改造機により、熱ローラの線速度を139mm/秒 に設定し、バックアップローラの湿度を熱ローラの設定 温度よりも低く保った状態で、熱ローラの設定温度を1 00/240℃の範囲内で段階的に変化させながら、定 着トナー像を形成するテストを行った。

【0073】得られた定着トナー像の画像進行方向に対 する手前側端部を、こすり試験機により一定の荷重をか けてこすった後、マイクロデンシトメータで当該端部の 定着トナー像の残存率を測定し、この残存率が80%以 トであるときの勢ローラの設定温度の最低値(定着最低

20 設定温度)を求めて低温定着性を評価した。このテスト で使用した熱ローラ定着器は、表層がPFA(テトラフ ルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル 共重合体)よりなる直径30mmoの熱ローラと、表層 がPFAにより被覆されたシリコーンゴムよりなるバッ クアップローラとを有してなり、線圧0.8kg/c m、ニップ幅4.3mmで、シリコーンオイル等の離型 剤の塗布機構は備えていないものである。

【0074】 [テスト2] 離型性の評価

テスト1と同様にして、いわゆるべた黒の原稿を用い 成するテストを行った。得られた定着トナー像を目視で 観察して、ベタ黒部上に定着器の分離爪の跡が残ってい るか否かを調べた。

【0075】 [テスト3] 耐オフセット性の評価 バックアップローラを熱ローラの設定温度に近い温度に

保った状態としたほかは前記テスト1と同様にして、定 着トナー像を形成し、その直後、白紙の転写紙を同様の 条件下で勢ローラ定着器に送ってこれにトナー汚れが生 ずるか否かを目視により観察する操作を、熱ローラの各 40 設定温度において行い、トナー汚れが生じたときの最低 の設定温度 (オフセット発生温度) を求めた。

【0076】 [テスト4] 帯電性の評価

テスト1で調製した2成分現像剤の摩擦帯電量を350 メッシュのステンレス網を通してプローオフ法により測 定した。ブロー圧力は0.2kg/cm2、ブロー時間 は3secとした。さらに、シリカ微粒子とステアリン 酸亜鉛を添加しないトナー (シリカ未処理トナー)を同 様にキャリアと混合してその帯電量を測定した。

【0077】 [テスト5] 流動性の評価

10

20

17

シリカ処理トナーの静力サ密度を測定した。 【0078】 [テスト6] 耐久性の評価

図3に示す現像機構、図4に示すリサイクル機構を有す る図2に示すような画像形成装置により常温常湿環境下 (20°C、60%RH) において10万回にわたる実写 テストを行い得られた画像を目視で評価した他に次の評 価を行った。

(a) トナー帯電量

前記テスト4と同様にして測定した。

(b) キャリア汚染度

界面活件剤を用いて現像剤からキャリアだけを分離す る。そのキャリア3gを100mlのメチルエチルケト ン中に入れ、被覆樹脂を溶かし、その溶液の500nm における透過率を分光光度計「330型日立自記分光光 度計」で測定し、その値をキャリア汚染度とした。 【0079】なお、現像条件は、以下のとおりであり、 定着ローラの設定温度は150℃である。 潜像担持体:正带電有機光導電性感光体

最高電位 680V

周凍 240mm/sec 外径 100mm

現像器

現像剤搬送担体と潜像担持体との間隙 500μ

現像剤搬送担体と穂立ち規制板との間隙 450μ

租俸和撤送担休に印加する直流バイアで電圧 150Vま

*現像剤搬送担体の周速 613mm/sec 現像剤搬送担体の外径 40mm 以上のテストの結果を後記表2および表3に示す。 [0080]

【表1】		
	母体粒子	樹脂微粒子
実施例 1	母体粒子1	樹脂微粒子1
実施例 2	母体粒子 2	樹脂微粒子1
実施例3	母体粒子 2	樹脂微粒子2
実施例 4	母体粒子2	樹脂微粒子3
実施例 5	母体粒子2	樹脂微粒子 4
比較例1	母体粒子 2	樹脂微粒子 5
比較例 2	母体粒子3	樹脂微粒子 6
比較例3	母体粒子 1	樹脂微粒子7
比較例 4	母体粒子2	樹脂微粒子8

[0081] [書9]

	最低定着温度	定着器の	オフセット 発生温度 (℃)	帯電量 (μC/g)		静力サ密度(g/cc)	
	(7)	分離爪の跡		シリカ未処理	シリカ処理	シリカ未処理	シリカ処理
実施例1	1 3 5	0	200	- 2 4	- 2 6	0.28	0.36
実施例 2	1 4 0	0	2 1 0	- 2 5	- 2 7	0.29	0.37
実施例3	1 4 0	0	2 1 0	- 2 2	- 2 6	0.27	0.37
実施例 4	1 4 0	0	2 1 0	- 2 0	- 2 6	0.26	0.36
実施例 5	1 4 0	0	210	- 2 1	- 2 7	0.28	0.37
比較例1	1 4 5	0	205	- 1 0	- 2 5	0.22	0.35
比較例 2	185	×	2 4 0	- 4 5	- 3 7	0.27	0.37
比較例 3	1 4 0	×	200	- 1	-17	0.20	0.36
比較例 4	150	×	190	- 2 3	- 2 5	0.25	0.36

【表3】 [0082]

	13				50		
	帯電量 (μC/g)	キャリア	5染度(%)	涵質		
1	スタート	10万回後	スタート	10万回後			
実施例1	- 2 6	- 2 4	9 8	7 5	10万回まで面質良好		
実施例 2	- 2 7	- 2 6	9 8	8 0	10万回まで画質良好		
実施例3	- 2 6	- 2 5	9 8	7 5	10万回まで画質良好		
実施例 4	- 2 6	- 2 3	9 8	7 1	10万回まで画質良好		
実施例5	- 2 7	- 2 6	9 8	7 8	10万回まで画質良好		
比較例1	- 2 5	- 8 - 1	9 8	5 2 *1	3万回以降、カブリ、トナー飛散が多く、5万回 でテストを中止。		
比較例 2	- 3 7	- 4 2	9 8	6 5	定着性が不十分で、オフセットが目立った。画像 濃度が低く、画質が悪い。		
比較例3	- 1 7	- 3 • 1	9 8	5 0 **	1万回以降、カブリ、トナー飛散が多く、3万回 でテストを中止。		
比較例4	- 2 5	- 2 0	9 8	7 0	1.5万回以降、定着ローラ汚れによる画像汚れ が発生した。また、ベタ風通紙時の爪跡が顕著。		

* 1 … 5 万回後のデータ * 2 … 3 万回後のデータ

19

【0083】 表2 および表3から、本発明のトナーA~ Eは、低速定着性、魔型性、耐オフセント性が良好で、 十分に広い定着適正温度領域を有するものである。さら に、シリカ機粒子と添加しなくても適当公食寿電性と十 分な流動性を有するために、トナーリサイクルシステム 建议しても食業電性を示し、液酸性が大きく低下することが ない。従って、10万回までトナー帯電量は安定に推移 し、カプリがなく画像濃度の高い良好な服像が得られ る。また、表面エネルギーの小さい含フッ素制脂微粒子 をトナー表面に固着しているため、キャリアへのトナー スペントが減少し、この点からも現像利寿命が向上す る。また、感光体や現像スリーブへのフィルミングもまったく認められなかった。

着器の分離爪の跡が発生した。

[0085]

【発明の効果】本発明の負荷電性トナーによれば、低温 で定着が可能であって、耐フィルミング性を改善するこ とができ、シリカ未処理トナーに適正な負荷電性を付与 することができ、シリカ未処理トナーの流動性を向上す ることができ、キャリアへのトナースペントを低減する ことができる。本発明の順後形成方法は、トナーリサイ クルシステムを採用した場合に、画質の良好と画像が得 られる画像形成方法を提供することにある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負帯電性トナーの製造に使用すること ができるハイブリダイザーの一例を示す説明図である。 【図2】本発明の画像形成方法に使用することができる 画像形成装置の一例を示す説明図である。

【図3】本発明の画像形成方法に使用することができる 現像装置の説明図である。

【図4】本発明の画像形成方法に使用することができる 40 トナーリサイクル装置の説明図である。

【符号の説明】

1	粉体投入弁	2	粉体投入
シュ	.— }		
3	循環回路	4	ケーシン
H			
5	回転盤	6	ブレード
7	ステーター	8	冷却また
は加	熱用のジャケット		
9	粉体排出シュート	10	粉体排出

(12) 特開平5-281782 21 2 1 帯電極 * 3 3 補助撹拌ローラ 34 トナー搬 23 転写分離 送スクリュー

20 潜像担持体 22 現像機構 35 穂立ち規制板 36 ドクター 24 クリーニング機構 25 除電ラン ブレード プ 41 磁気ブラシ機構 42 トナー受

26 給紙機構 27 搬送機構 入れ分配機構 28 定着機構 29 リサイク 43 スクリューコンベア 44 第1スク

ル機構 リュー 3 1 現像剤搬送担体 32 主撹拌口 45…第2スクリュー ーラ *10

[図1] [図2] [🗵 3] 29 27 28

[図4] 20

フロントページの続き

(51) Int. Cl. * 識別記号 庁内整理番号 FΙ 技術表示箇所 G 0 3 G 9/08 372

381

(72)発明者 長瀬 達也 (72) 発明者 中村 信一

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内

会社内 (72)発明者 鈴木 百合子

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内